



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 59867

(13) C2

(51) МПК (2006)

B01J 23/90

C07C 51/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ МІДНОВАНADІЄВОГО КАТАЛІЗАТОРА, УСТАНОВКА ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ ТА СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) 20021210672

(22) 27.12.2002

(24) 15.06.2006

(46) 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р.

(72) Кунченко Олексій Петрович, Волохов Іван Васильович, Федоров Олександр Миколайович, Голубев Валентин Валентинович, Мацаєв Володимир Васильович, Шевченко Юрій Володимирович, Попов Микола Семенович, Роменський Олександр Володимирович, Твердохліб Сергій Петрович, Кулик Любов Миколаївна, Кармазін Володимир Іванович, Кащеев Сергій Вікторович, Рапопорт Михайло Аркадійович, Ільмінський Володимир Олександрович, Ляхов Володимир Пилипович, Івахненко Наталія Михайлівна

(73) Сєвєродонецьке державне виробниче підприємство "Об'єднання Азот"

(56) SU 277766, 05.08.1970

US 3148210, 08.09.1964

RU 2070828, 27.12.1996

RU 2069654, 27.11.1996

(57) 1. Спосіб регенерації міднованадієвого каталізатора із дикарбонових кислот виробництва адипінової кислоти окисленням циклогексанолу або його суміші з циклогексаном, що включає пропускання водного розчину дикарбонових кислот через катіонообмінний фільтр з виділенням очищеного водного розчину дикарбонових кислот, наступну обробку катіонообмінного фільтра водним розчином мінеральної кислоти з одержанням регенераційного водного розчину цієї кислоти, що містить міднованадієвий каталізатор, який **відрізняється** тим, що як мінеральну кислоту використовують азотну кислоту, водний розчин дикарбонових кислот спочатку фільтрують, змішують з активованим вугіллям, знову фільтрують, а потім пропускають через катіонообмінний фільтр, і для наступної обробки останнього використовують водний розчин азотної кислоти з концентрацією 4-10 мас. %.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що катіонообмінний фільтр спочатку промивають конденсатом, а потім обробляють водним розчином азотної кислоти.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що одержаний регенераційний водний розчин азо-

2

отної кислоти, що містить міднованадієвий каталізатор, направляють на стадію окислення циклогексанолу або його суміші з циклогексаном, та/або на виділення сухих дикарбонових кислот.

4. Установка регенерації міднованадієвого каталізатора із дикарбонових кислот виробництва адипінової кислоти окисленням циклогексанолу або його суміші з циклогексаном, що включає збірник вихідного розчину, катіонообмінний фільтр, з'єднаний зі збірником водного розчину мінеральної кислоти та збірником регенераційного водного розчину цієї кислоти, що містить міднованадієвий каталізатор, яка **відрізняється** тим, що установка додатково включає реактор, два фільтри та збірник, причому перший фільтр, реактор, другий фільтр та збірник, з'єднані між собою послідовно, вхід першого фільтра з'єднаний зі збірником вихідного розчину, а вихід збірника з'єднаний з катіонообмінним фільтром.

5. Установка за п. 4, яка **відрізняється** тим, що реактор, обладнаний мішалкою та люком для завантаження в нього активованого вугілля.

6. Спосіб виробництва адипінової кислоти, що включає окислення циклогексанолу або його суміші з циклогексаном, азотною кислотою в присутності міднованадієвого каталізатора при температурі 75-90°C, циркуляції через реактор окислення більшої частини реакційного розчину, звільненого від оксидів азоту і сконцентрованого по азотній кислоті, з відбором меншої частини циркуляційного розчину для виділення адипінової кислоти, виділення адипінової кислоти з отриманням сирого маточного розчину, який розділяють на дві частини, одну з яких направляють на стадію окислення, а з другої частини виділяють сухі дикарбонові кислоти, забруднені каталізатором, який **відрізняється** тим, що сухі дикарбонові кислоти, або їх водний розчин, направляють на регенерацію міднованадієвого каталізатора з очищенням водного розчину дикарбонових кислот, регенований каталізатор у вигляді регенераційного водного розчину азотної кислоти повертають на стадію окислення, а з очищеного в процесі регенерації водного розчину дикарбонових кислот виділяють очищені сухі дикарбонові кислоти.

(13) C2

(11) 59867

(19) UA

7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що регенерацію міднованадієвого каталізатора здійснюють способом за пп. 1-3.

8. Спосіб за пп. 6, 7, який **відрізняється** тим, що регенований каталізатор у вигляді регенераційного розчину азотної кислоти містить 4-10 мас. % азотної кислоти.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 6-8, який **відрізняється** тим, що очищені сухі дикарбонові кислоти виділяють з очищеного водного розчину дикарбонових кислот шляхом вакуумного випарювання при температурі 135-145°C, вакуумі 400 мм рт.ст. та кристалізацією з плаву.

Запропонований винахід відноситься до хімічної галузі, зокрема, до способів очищення реакційних розчинів від іонів металів з одночасною регенерацією міднованадієвого каталізатора та способу виробництва адипінової кислоти і використання міднованадієвого каталізатора, і може бути використаний у виробництві адипінової кислоти методом окислення циклогексанолу або його суміші з циклогексаномом.

Відомий спосіб регенерації міднованадієвого каталізатора із маточних розчинів виробництва адипінової кислоти, який характеризується тим, що для відділення міднованадієвого каталізатора від дикарбонових кислот (суміші адипінової, глутарової і янтарної кислот, які називають дикарбоновими кислотами - ДК, або нижчими дикарбоновими кислотами - НДК) використовують випарювання та низькотемпературну кристалізацію НДК, а одержаний маточний розчин, який містить 96,0-98,0%мас. регенованого каталізатора, ділять на дві частини, одну з яких направляють на розбавлення маточника, одержаного після попереднього випарювання НДК до 65-75%мас, а другу частину повертають на стадію окислення у виробництво адипінової кислоти. [1].

Недоліком відомого способу є недостатня ступінь очищення регенераційного розчину від НДК, зокрема від глутарової кислоти, що, в разі повернення такою регенераційного розчину на стадію окислення, спричинить накопичення цієї кислоти в процесі окислення. Крім того, виділені кристали нижчих дикарбонованих кислот мають недостатню ступінь очищення від смол, солей міді та ванадію.

Відомий також спосіб отримання суміші очищених НДК, згідно з яким гарячий водний розчин НДК для очищення від міді змішують з щавлевою кислотою, отриманий осад оксалату міді, нерозчинні смоли та механічні домішки відфільтровують, фільтрат розбавляють водою, охолоджують та пропускають через шар гранульованого вугілля, де очищають від розчинних смол, далі пропускають через три послідовно працюючі колони, заповнені сильнокислотним катіонітом КУ-2-8, де очищають від міді та ванадію [2].

Відомий спосіб не забезпечує регенерації міднованадієвого каталізатора. Іони міді у вигляді осадку оксалату міді, разом з нерозчинними смолами та механічними домішками направляють у шлаковий відвал, а іони ванадію та залишки іонів міді адсорбують на катіоніті, далі регенерують кислотою і разом з регенераційною водою направляють в стоки.

Недоліком відомого способу є також забруднення стічних вод іонами ванадію та міді. Крім цього,

відомий спосіб є енергоємним, тому що використання вугільного фільтра для очищення водного розчину НДК від розчинних смол потребує значного розбавлення НДК знесоленою водою, практично, до 10%мас, та значних витрат знесоленої води на промивання вугільного фільтра.

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб регенерації міднованадієвого каталізатора із дикарбонових кислот виробництва адипінової кислоти окисленням циклогексанолу або його суміші з циклогексаномом, який включає пропускання водного розчину дикарбонових кислот через катіонообмінний фільтр, з виділенням очищеного водною розчину дикарбонових кислот, наступну обробку катіонообмінного фільтра йодним розчином мінеральної кислоти, наприклад азотної, з одержанням регенераційного водною розчину азотної кислоти, що містить міднованадієвий каталізатор.

У відомому способі регенерацію катіонообмінного фільтра здійснюють в дві стадії: спочатку 0,6-3,0% (0,1-0,5н)-ним водним розчином азотної кислоти, а потім 6-13%(1-5н)-ним йодним розчином азотної кислоти. Для вилучення іонів каталізатора - міді та ванадію використовують слабкий розчин азотної кислоти - 0,6-3,0%мас. [3].

Відомий спосіб характеризується нестабільністю процесу очищення вихідного розчину дикарбонових кислот від іонів міді та ванадію, обумовленою наявністю в цьому розчині до 1,0%мас. смол, що приводить до зниження обмінної ємності катіонообмінного фільтра і, як наслідок, до його забирання смолами і а необхідності частої заміни катіоніту. Спосіб також не забезпечує повного очищення водного розчину дикарбонових кислот від смол. Крім того, відомий спосіб характеризується одержанням слабого регенераційного розчину який містить низькі концентрації азотної кислоти, міді та ванадію. В разі повернення такого регенераційного розчину на стадію окислення це спричинить обводнення процесу окислення і, як наслідок, зниження виходу адипінової кислоти. Саме з цих обставин відомий спосіб регенерації не використовується у виробничих умовах.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення відомого способу регенерації міднованадієвого каталізатора, шляхом введення в нього додаткових стадій, самих по собі відомих в техніці, а також зміни умов відомої стадії, що забезпечує можливість стабілізації процесу регенерації та одержання регенераційного розчину міднованадієвого каталізатора, сприятливого для використання на стадії окислення у виробництві адипінової кислоти без погіршення цього процесу.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі регенерації міднованадієвого каталізатора із дікарбонових кислоти виробництва адипінової кислоти окисненням циклогексанолу або його суміші з циклогексаном, який включає пропускання водного розчину дікарбонових кислот через катіонообмінний фільтр з виділенням очищеного водного розчину дікарбонових кислот, наступну обробку катіонообмінного фільтра водним розчином мінеральної кислоти, наприклад азотної, з одержанням регенераційного водного розчину азотної кислоти, що містить міднованадієвий каталізатор, згідно з запропонованим способом, водний розчин дікарбонових кислоти спочатку фільтрують, змішують з активованим вугіллям, знову фільтрують, а потім пропускають через катіонообмінний фільтр, і для наступної обробки останнього використовують водний розчин азотної кислоти з концентрацією 4-10мас. %.

Поставлена задача вирішується тим, що катіонообмінний фільтр спочатку промивають конденсатом, а потім обробляють водним розчином мінеральної кислоти.

Поставлена задача вирішується також тим, що одержаний регенераційний водний розчин, що містить міднованадієвий каталізатор, направляють на стадію окиснення циклогексанолу або його суміші з циклогексаном виробництва адипінової кислоти.

Поставлена задача вирішується також тим, що очищений водний розчин дікарбонових кислоти направляють на виділення сухих дікарбонових кислот.

Введення додаткових стадій та зміна умов відомої стадії процесу регенерації забезпечують можливість очищення вихідного розчину від смол, виключення забивання цими смолами катіоніту, що забезпечує стабільність процесу регенерації та одержання регенераційного розчину міднованадієвого каталізатора, у вигляді, сприятливому для його використання на стадії окиснення у виробництві адипінової кислоти без погіршення процесу окиснення та якості товарного продукту.

Перевагою запропонованого способу є можливість реалізації цього способу у виробничих умовах.

Перевагою запропонованого способу є також те, що він дозволяє одержати очищений від смол водний розчин нижчих дікарбонових кислот, які після їх виділення з розчину можуть бути реалізовані як готовий продукт.

Ще однією перевагою запропонованого способу є те, що він дозволяє одержати такий регенераційний розчин каталізатора, при поверненні якого на стадію окиснення підвищується вихід готового продукту - адипінової кислоти.

Для здійснення запропонованого способу водний розчин дікарбонових кислот:

- фільтрують,
- змішують з активованим вугіллям,
- знову фільтрують,
- пропускають через катіонообмінний фільтр з виділенням очищеного водного розчину дікарбонових кислот,
- промивають катіонообмінний фільтр конденсатом від залишку дікарбонових кислот,

- обробляють катіонообмінний фільтр водним розчином азотної кислоти з концентрацією 4-10мас. % в результаті чого одержують готовий продукт - регенераційний водний розчин азотної кислоти, що містить міднованадієвий каталізатор.

Одержаний регенераційний водний розчин азотної кислоти, що містить міднованадієвий каталізатор, направляють на стадію окиснення циклогексанолу або його суміші з циклогексаном.

Очищений водний розчин дікарбонових кислот направляють на виділення з нього сухих дікарбонових кислот.

Запропонований спосіб пояснюється нижченаведеними схемою установки та прикладом здійснення способу.

Відома також установка регенерації міднованадієвого каталізатора із дікарбонових кислот виробництва адипінової кислоти окисненням циклогексанолу або його суміші з циклогексаном, включаючи збірник вихідного розчину, катіонообмінний фільтр, з'єднаний зі збірником водного розчину мінеральної кислоти, наприклад азотної, та збірником регенераційного водного розчину азотної кислоти, що містить міднованадієвий каталізатор.

Установка працює наступним чином: вихідний 30%-ний водний розчин дікарбонових кислот пропускають через катіонообмінний фільтр з одержанням водного розчину дікарбонових кислот, очищеного від іонів міді та ванадію. Для вилучення іонів міді та ванадію катіонообмінний фільтр обробляють 0,6-3,0%ним водним розчином азотної кислоти. [3].

Недоліком відомої установки є те, що вона не забезпечує стабільну роботу. Це обумовлено наявністю смол у вихідному водному розчині дікарбонових кислот, які знижують обмінну ємність фільтра, приводять до його непрацездатності, внаслідок забивання смолами, та викликають необхідність частого заміни катіоніту. Відома установка не реалізована у виробничих умовах. Однією з причин відсутності такої реалізації є саме забивання смолами катіонообмінного фільтра.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення відомої установки регенерації міднованадієвого каталізатора, шляхом введення у відому установку додаткових елементів, самих по собі відомих в техніці, та нового зв'язку додаткових елементів з відомими елементами установки, що забезпечує можливість стабільної роботи установки та можливість її реалізації у виробничих умовах.

Поставлена задача вирішується тим, що відома установка регенерації мідно-ванадієвого каталізатора із дікарбонових кислот виробництва адипінової кислоти окисненням циклогексанолу або його суміші з циклогексаном, яка включає збірник вихідного розчину, катіонообмінний фільтр, з'єднаний зі збірником водного розчину мінеральної кислоти, наприклад азотної, та збірником регенераційного водного розчину і азотної кислоти, що містить мідно-ванадієвий каталізатор, згідно з запропонованим винаходом, установка додатково включає реактор, два фільтра та збірник, причому перший фільтр, реактор, другий фільтр та збірник, з'єднані між собою послідовно, вхід першого філь-

тра з'єднаний зі збірником вихідного розчину, а вихід збірника з'єднаний з катіонообмінним фільтром.

Поставлена задача вирішується також тим, що реактор, обладнаний мішалкою та люком для завантаження в нього активованого вугілля.

Введення у відому установку додаткових елементів, самих по собі відомих в техніці, та новий зв'язок додаткових елементів з відомими елементами установки, забезпечують можливість очищення вихідного розчину від смол, виключення забивання цими смолами катіоніту, що забезпечує можливість стабільної роботи установки.

Перевагою запропонованої установки є те, що вона забезпечує можливість її реалізації у виробничих умовах.

Наступною перевагою запропонованої установки є також те, що вона дозволяє одержати очищений від смол водний розчин нижчих дікарбонових кислот, які після їх виділення з розчину, наприклад випарюванням і а кристалізацією, можуть бути реалізовані як товарний продукт.

Перевагою запропонованої установки є також одержання регенераційного розчину міднованадієвого каталізатора, сприятливого для використання на стадії окислення у виробництві адипінової кислоти без погіршення цього процесу та якості товарного продукту.

Згідно з винаходом запропонована установка включає, з'єднані між собою послідовно, збірник вихідного розчину, перший фільтр, реактор, другий фільтр, збірник. катіонообмінний фільтр. Причому, катіонообмінний фільтр з'єднаний зі збірником водного розчину азотної кислоти та збірником готового продукту - регенераційного розчину міднованадієвого каталізатора. Реактор обладнаний мішалкою та люком для завантаження активованого вугілля.

Запропонована установка пояснюється схемою установки. На схемі показані: з'єднані між собою послідовно, збірник вихідного розчину 1, перший фільтр 2, реактор 3, другий фільтр 4, збірник 5, катіонообмінний фільтр 6, з'єднаний зі збірником 7 водною розчину азотної кислоти та збірником 8 готового продукту - регенераційного розчину азотної кислоти, що містить міднованадієвий каталізатор. Крім цього, установка включає насоси, необхідні для подання розчинів, які на схемі не показані.

Запропонований спосіб та робота установки регенерації міднованадієвого каталізатора пояснюються прикладом 1 здійснення способу та роботи установки у виробничих умовах.

Відомий також спосіб виробництва адипінової кислоти, включаючий окислення циклогексанолу або його суміші з циклогексаном, азотною кислотою в присутності міднованадієвого каталізатора при температурі 75-90°C, циркуляції через реактор окислення більшої частини реакційного розчину, звільненого від оксидів азоту і сконцентрованого по азотній кислоті, з відбором меншої частини циркуляційного розчину для виділення адипінової кислоти, виділення адипінової кислоти з отриманням сирого маточного розчину, який розділяють на дві частини, одну з яких направляють на стадію окислення, а з другої частини виділяють

сухі дікарбонові кислоти, забруднені каталізатором. [4].

Недоліками відомого способу є:

- безповоротні втрати каталізатора з сухими дікарбоновими кислотами,

- забруднення каталізатором суміші дікарбонових кислот і перетворення їх у відхід виробництва,

- нестабільність концентрації каталізатора в процесі окислення.

Нестабільність концентрації каталізатора в процесі окислення обумовлена підживленням системи окислення свіжим розчином каталізатора, який містить азотнокислу мідь та ванадат амонію, в якому ванадій знаходиться в неактивній для окислення формі ванадату VO_3^- , для перетворення якого в активну форму ванаділа VO_2^+ потрібен деякий час.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення відомого способу виробництва адипінової кислот шляхом введення в нього додаткових стадій, самих по собі відомих в техніці, що забезпечує можливість стабілізації концентрації каталізатора в процесі окислення, зниження втрат каталізатора та перетворення відходу виробництва в товарний продукт - очищені дікарбонові кислоти.

Поставлена - задача вирішується тим, що відомий спосіб виробництва адипінової кислоти, включаючий окислення циклогексанолу або його суміші з циклогексаном, азотною кислотою в присутності міднованадієвого каталізатора при температурі 75-90°C, циркуляції через реактор окислення більшої частини реакційного розчину, звільненого від оксидів азоту і сконцентрованою по азотній кислоті, з відбором меншої частини циркуляційного розчину для виділення адипінової кислоти, виділення адипінової кислоти і отриманням сирого маточного розчину, який розділяють на дві частини, одну з яких направляють на стадію окислення, а з другої частини виділяють сухі дікарбонові кислоти, забруднені каталізатором, згідно з запропонованим способом, сухі дікарбонові кислоти, або їх йодний розчин, направляють на регенерацію міднованадієвого каталізатора з очищенням водною розчину дікарбонових кислот, регенований каталізатор у вигляді регенераційною водною розчину азотної кислоти повертають на стадію окислення, а з очищеною в процесі регенерації водною розчину дікарбонових кислот виділяють очищені сухі дікарбонові кислоти.

Поставлена задача вирішується також тим, що регенерацію міднованадієвого каталізатора здійснюють вищезгаданим способом регенерації.

Постелена задача вирішується також тим, що регенований каталізатор у вигляді регенераційного водного розчину азотної кислоти містить 4-10мас.% азотної кислоти.

Поставлена задача вирішується також тим, що очищені сухі дікарбонові кислоти виділяють шляхом вакуумного випарювання при температурі 135-145°C, вакуумі 400мм рт. ст., та кристалізацією з плаву.

Запропонований спосіб забезпечує стабілізацію концентрації каталізатора в процесі окислення. Це обумовлене тим, що в систему окислення повертають регенераційний розчин каталізатора в

азотній кислоті, в якому ванадій знаходиться в формі ванаділу - VO_2^+ , яка є активною для процесу окислення.

Стабілізація концентрації каталізатора в системі окислення супроводжується підвищенням селективності процесу окислення в адипінову кислоту та зниженням виходу глутарової кислоти - побічного продукту процесу окислення. Дослідженнями встановлено, що, згідно з запропонованим винаходом, досягається стабілізація концентрації каталізатора в системі окислення:

- по міді, в межах 0,148-0,151мас.%, - ванадію в межах 0,040-0,045мас.%, проти межі концентрації відповідно по міді та ванадію у відомому способі, в межах 0,138-0,155мас.%, та 0,038-0,045мас.мас.

Стабілізація концентрації каталізатора супроводжується підвищенням концентрації адипінової кислоти в продуктах окислення в межах 21,65-22,74%мас, та зниженням концентрації глутарової кислоти до 8,03-8,63%мас., проти 19,83-20,23%мас. адипінової кислоти та 9,51-10,21%мас. глутарової кислоти, у відомому способі.

Перевагою запропонованого способу є також зниження витрат свіжого каталізатора і отримання нижчих дікарбонових кислот, які з відходу виробництва переходять в товарний продукт.

Запропонований спосіб виробництва адипінової кислоти включає наступні стадії:

- окислення циклогексанолу або його суміші з циклогексанолом, азотною кислотою в присутності міднованадієвого каталізатора при температурі 75-90°C, циркуляції через реактор окислення більшої частини реакційного розчину, звільненого від оксидів азоту і сконцентрованого по азотній кислоті, з відбором меншої частини циркуляційного розчину для виділення адипінової кислоти,

- виділення адипінової кислоти з отриманням сирого маточного розчину, який розділяють на дві частини, одну з яких направляють на стадію окислення, а з другої частини виділяють сухі дікарбонові кислоти, забруднені каталізатором,

- направлення сухих дікарбонових кислот, або їх водного розчину, на регенерацію міднованадієвого каталізатора з очищенням водного розчину дікарбонових кислот,

- повернення на стадію окислення, регенованого каталізатора у вигляді регенераційного водного розчину азотної кислоти,

- виділення з очищеного водного розчину дікарбонових кислот очищених сухих дікарбонових кислот.

Причому регенерацію міднованадієвого каталізатора здійснюють вищезгаданим способом регенерації. Регенераційний водний розчин азотної кислоти містить 4-10%мас. азотної кислоти. А сухі очищені дікарбонові кислоти виділяють з розчину вакуумним випарюванням при температурі 135-145°C, вакуумі 400мм рт.ст. та кристалізацією з плава. Запропонований спосіб виробництва адипінової кислоти пояснюється прикладом здійснення способу (приклад 1) та Фіг.

Приклад 1.

220кг сухих забруднених каталізатором дікарбонових кислот наступного складу, в %мас: нижчі дікарбонові кислоти(НДК) 96,25, мідь 1,0, ванадій 0,25, азотна кислота 1,5, смола 0,5, вода 0,5, роз-

чиняють у 440кг води при температурі 60-70°C до концентрації НДК - 30%мас. і подають у збірник 1, звідки розчин дікарбонових кислот з температурою 60-70°C подають на целюлозний фільтр 2, де очищають від нерозчинних смол, далі подають в реактор 3, куди також подають дрібнодисперсне активоване освітлююче вугілля марки Б з розрахунку 0,5% від маси водного розчину, перемішують протягом одного часу для очищення від смол, одержану суспензію фільтрують на фільтрі 4, та направляють в збірник 5. Далі освітлений водний розчин пропускають через катіонообмінний фільтр 6, завантажений катіонітної смолою марки КУ-2-8, де його очищають від іонів міді та ванадію. Очищений водний розчин ДК направляють на стадію виділення сухих дікарбонових кислот виробництва адипінової кислоти, де його випарюють на вакуумній установці (на схемі не показана) при температурі 135-145°C, вакуумі 400мм рт. ст., кристалізують із плава і одержують 169,4кг суміші сухих очищених ДК наступного складу, в %мас: НДК - 99,08, мідь - 0,015, ванадій - 0,005, азотна кислота 0,4, вода 0,5, смоли - відсутні.

Катіонообмінний фільтр 6 промивають конденсатом від залишкового розчину ДК і обробляють (регенерують) 5%-ним водним розчином азотної кислоти, яку подають у фільтр 6 зі збірника 7 назустріч потоку водного розчину ДК, далі регенераційний водний розчин азотної кислоти, який містить іони міді та ванадію, з верха фільтра 6 направляють в збірник 8. Одержують 3100кг регенераційного розчину наступного складу, в %мас: мідь - 0,071, ванадій 0,018, азотна кислота 4,77, вода 95,14. Розчин направляють на стадію окислення виробництва адипінової кислоти.

Приклад 2. В реактор окислення подають 57%-ну азотну кислоту в кількості 5,3г/год, циркулюючий реакційний розчин - 609,8г/год з розчиненим в ньому міднованадієвим каталізатором, і 2,3т/год циклогексанолу або його суміші з циклогексанолом. Окислення здійснюють при температурі на виході 75-90°C, Р до 700мм рт. ст. Отриманий реакційний розчин з реактору окислення направляють в реакційну колону, куди подають 2789,0кг повітря для віддувки з реакційного розчину оксидів азоту, далі звільнений від оксидів реакційний розчин направляють на вакуумне випарювання в ректифікаційній колоні при залишковому тиску 100мм рт. ст. Одержаний реакційний розчин в кількості 660,5т/год, наступного складу, в %мас.: азотна кислота 35,3, адипінова кислота 22,74, глутарова кислота 8,03, янтарна кислота 5,58, мідь 0,15, ванадій 0,05, залишок - вода, розділяють на два потоки, один з яких направляють в реактор окислення, а другий, в кількості 50,8т/год, направляють на виділення адипінової кислоти кристалізацією та центрифугуванням. Виділяють товарний продукт - адипінову кислоту

Сирий маточник із стадії кристалізації адипінової кислот розділяють на дві частини, одну з яких направляють на стадію окислення, а другу частину в кількості 1200кг/год випарюють під вакуумом та кристалізують з виділенням сухих дікарбонових кислот забруднених каталізатором та іншими домішками (смола, азотна кислота). Далі сухі ДК, або після їх розчинення у воді, направляють на уста-

новку регенерації каталізатора та очищення ДК.

Із водного розчину дікарбонових кислот вилучають (регенерують) міднованадієвий каталізатор способом, наведеним в прикладі 1, далі отриманий регенераційний водний розчин азотної кислоти (3100кг), який містить міднованадієвий каталізатор, направляють на стадію окислення, спочатку в збірник, звідки його постійно подають в реактор окислення в необхідній кількості дня підтримання в системі окислення 0,148-0,151мас.%, міді та 0,040-0,045мас.% ванадію.

Розчин очищених ДК направляють на стадію виділення сухих дікарбонових кислот виробництва адипінової кислоти, де його випарюють на вакуумній установці (на схемі не показана) при темпера-

турі 135-245°C, вакуумі 400мм рт. ст., кристалізують із плава і одержують 169,4кг суміші сухих очищених ДК - товарного продукту наступного складу, в %мас: НДК - 99,08, мідь - 0,015, ванадій 0,005, азотна кислота 0,1, вода 0,5, смоли відсутні.

Джерела інформації, прийняті до уваги при експертизі.

1. UA патент №18537, B01J23/94, C07C51/00, опубл. 25.12.97г. Б. №6.
2. UA патент №35343, C07C51/42, C07C55/02, опубл. 15.03.2001г. Б. №2.
3. А.С. СССР №277766, C07C55/04, опубл. 05.08.70г. Б. №25. (прототип).
4. UA патент №31469, C07C55/14, опубл. 15.12.2000г. (прототип).

